This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)	
	•	Examiner: Unassigned
Katsutoshi MISUDA)	
	:	Group Art Unit: 2853
Application No.: 10/080,672)	
	:	
Filed: February 25, 2002)	
	:	
For: RECORDING MEDIUM, IMAGE-)	May 1, 2002
FORMING METHOD EMPLOYING	•	
THE SAME, PROCESS FOR)	
PRODUCING THE SAME	:	

Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of the following foreign application:

2001-054585, filed February 28, 2001.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C.

office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

Attorney for Applicant

Jean K. Dudek

Registration No. 30,938

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO 30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801

Facsimile: (212) 218-2200

JKD/dc

DC_MAIN 95381 v 1

CFO 16227 US / Inda

₹

MAY 0 1 2002

本 国 特 許 JAPAN PATENT OFFICE 庁 10/080,672 Katsutoshi Misuda February 25,2002

別紙が枕の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2001年 2月28日

出願番号 Application Number:

人

特願2001-054585

[ST.10/C]:

[JP2001-054585]

出 願 Applicant(s):

キヤノン株式会社

2002年 3月22日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



特2001-054585

【書類名】

特許願

【整理番号】

4418031

【提出日】

平成13年 2月28日

【あて先】

特許庁長官

殿

【国際特許分類】

B41M 5/00

【発明の名称】

記録媒体およびそれを用いた画像形成方法

【請求項の数】

14

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

簾田 勝俊

【特許出願人】

【識別番号】

000001007

【氏名又は名称】

キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】

100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】

金田 暢之

【電話番号】

03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】

100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】

伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】

100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】

石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

特2001-054585

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 記録媒体およびそれを用いた画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、前記基材側から順に少なくとも光反射層と染料定 着層とを積層した記録媒体において、

前記光反射層が化学組成の異なる2種以上の顔料を含有し、かつ、これらの2種以上の異なる顔料に、吸液性が最大である顔料(A)と、吸液性が最小である顔料(B)の組合せが少なくとも含まれ、該顔料(A)の平均粒子径が該顔料(B)の平均粒子径よりも小さい

ことを特徴とするインクジェット用記録媒体。

【請求項2】 前記の顔料(A)の平均粒子径が1μm以下であり、前記の 顔料(B)の平均粒子径が0.5~10μmの範囲内である請求項1に記載の記 録媒体。

【請求項3】 前記の顔料(A)の平均粒子径が0.5μmを超えない範囲にあり、前記の顔料(B)の平均粒子径が0.5~5μmの範囲内である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項4】 前記光反射層が繊維状基材上に直接形成された層である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項5】 前記の顔料(A)がアルミニウム系の顔料である請求項1に 記載の記録媒体。

【請求項6】 前記の顔料(B)の有する屈折率が1.6以上である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項7】 前記の顔料(B)が硫酸バリウムである請求項1に記載の記録媒体。

【請求項8】 前記染料定着層は、アルミナ水和物粒子を70質量%以上の割合で含む層である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項9】 前記染料定着層が記録面を形成し、記録面の20°光沢度が20%以上である請求項1~8のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項10】 基材上に、前記基材側から順に少なくとも光反射層と染料

定着層とを積層した記録媒体において、

前記光反射層がアルミニウム系顔料と硫酸バリウムを含有し、アルミニウム系 顔料の平均粒子径が硫酸バリウムの平均粒子径よりも小さく、かつ、前記染料定 着層に含有する前記アルミナ水和物粒子の含有量が70質量%以上であり、更に 、表面の20°光沢度が20%以上であることを特徴とするインクジェット用記 録媒体。

【請求項11】 基材上に、前記基材側から順に少なくとも光反射層と染料 定着層とを積層した記録媒体において、

前記光反射層がアルミニウム系顔料とシリカ系顔料を含有し、アルミニウム系 顔料の平均粒子径が、シリカ系顔料の平均粒子径よりも小さく、かつ、前記染料 定着層に含有する前記アルミナ水和物粒子の含有量が70質量%以上であり、更 に表面の20°光沢度が20%以上であることを特徴とするインクジェット用記 録媒体。

【請求項12】 請求項1~11のいずれかに記載の記録媒体に、液体を付与して画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項13】 液体の付与がインクジェット記録方式により行われる請求項12に記載の画像形成方法。

【請求項14】 基材上に、前記基材側から順に少なくとも光反射層と染料 定着層とを積層した記録媒体の製造方法において、

互いに化学組成の異なる2種以上の顔料を含有する塗工液を基材上に塗布して 光反射層とする工程と、アルミナ水和物粒子を含有する塗工液を塗布して該光反 射層上に染料定着層を形成する工程と、前記染料定着層を、再度、膨潤させ、そ の表面を加熱された鏡面ドラムに圧接し乾燥処理してなる工程と、を有し、

前記2種以上の異なる顔料に、吸液性が最大である顔料(A)と、吸液性が最小である顔料(B)の組合せが少なくとも含まれ、該顔料(A)の平均粒子径が、該顔料(B)の平均粒子径よりも小さい

ことを特徴とする記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、銀塩系写真としての質感や画質などを有するプリント(印画物)を、インク等の記録用の液滴を記録媒体に付与する方法、なかでもインクジェット 記録法によって形成するのに好適な記録媒体及びその製造方法、並びにこの記録 媒体を用いた画像形成方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

インクジェット記録方法は、インク等の記録用の液体(記録液)の微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであり、高速低騒音、多色化が容易であり、記録パターンの融通性が大きく、現像が不要であるなどの特徴があり、プリンター単体への展開をはじめとして、複写機、ワープロ、ファクシミリ、プロッター等の情報機器における出力部への展開がさらに行われ、急速に普及している。また、近年、高性能のデジタルカメラ、デジタルビデオ、スキャナー等が安価に提供されつつあり、パーソナルコンピューターの普及と相まって、これらから得た画像情報の出力にインクジェット記録方式を採用したプリンターが極めて好適に用いられるようになってきている。このような背景において、銀塩系写真や製版方式の多色印刷と比較して遜色のない画像を、手軽にインクジェット記録方式で出力する事が求められるようになってきた。

[0003]

このような要求を満たす為に、記録の高速化、高精細化、フルカラー化などプリンター自体の構造や記録方式に関する改良が行われてきていており、記録媒体の構造や特性に関する改良も盛んに検討されている。

[0004]

インクジェット記録等に用いられる記録媒体については、従来から多様多種の 形態のものが提案されてきた。例えば、特開昭52-9074号公報には、インク吸収 速度を向上させる為に比表面積の大きなシリカ系顔料を主成分とした空隙を有す る層をインク受容層として設けた記録媒体が開示され、また特公昭63-22997号 公報には、インク受容層を形成する顔料層の空隙を調整してなる記録媒体が開示 されている。特開昭55-51583号公報及び特開昭56-157号公報には、インク受容層によってインク吸収性を上げ、高い印字濃度やインク滲みのない印字ドットを得る為に、非晶質シリカ粉末を配合する事が記載されている。

[0005]

記録媒体のインクを受ける部分の構成材料として、近年アルミナ水和物が注目を集めつつある。これは、アルミナ水和物が正電荷を有している微粒子であることからインク中の染料の定着性が良く透明な層を形成可能である為に、発色性が高く、しかも耐水性に優れる画像が得られるなどの特長を有している為である。このようなアルミナ水和物を用いた記録媒体としては、例えば、特開平7-232473号公報、同9-66664号公報、同2-276670号公報に記載の記録媒体があげられる。また、特開平9-99627号公報、同11-286171号公報には、特定の結晶厚みや細孔構造を有するアルミナ水和物粒子から成るインク受容層を有する記録媒体が開示されている。特開平10-95754号公報には、プラスチックフィルム以外に、上質紙等の紙基材上にアルミナ水和物の凝集粒子を主体とするインク受容層を有する記録媒体が開示されている。

[0006]

また、特開平11-1060号公報には、基材上に、硫酸バリウムを含む多孔質の層と、無配向性アルミナ水和物を含む層とをこの順に設けてインク受容層とし、インク吸収速度を高めてビーディングの発生を防止するとともに優れた印字品位を実現した記録媒体が開示されている。また、特開平6-79967号公報には、高いインク吸収性と高い光沢度を両立させる方法としてアルミナ水和物を含有した層をキャスト処理した記録媒体が開示されている。また、特許第2686670号には、インク受容層を上層と下層の2層構成とし、上層を比表面積の大きなアルミニウム酸化物を主成分として形成し、下層を比表面積の小さな顔料を主成分として形成することで高い画像濃度を得ることが開示されている。また、特開2001-10222号公報には、支持体上に硫酸バリウムと他の顔料を含む下方層と主要顔料として酸化アルミニウムを含む上方層を含む記録媒体が開示されている。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

こうした記録媒体に於いて、近年プリンターの高速印字のために高いインク吸収性能が要求され、高い画像濃度を落すことなくそれらを達成するために現在いるいろな方法が提案されている。例えば、細孔容積の大きな顔料を用いてインクを吸収し保持する為の空隙を多く有する構造をインク受容層に形成したり、インク受容層の形成にインク吸収性の高分子材料を用いたりする事も試みられているが、光の乱反射などによりインク受容層内部でドットが白濁化してしまい、逆に所望の画像濃度や光沢度を得る事ができていない場合がある。また、インク吸収性を高めるために、インク受容層の塗工厚を大きくしなければならない場合も多く、その場合には、材料、製造工程ともにコストのかかる手法を取らざるを得ないのが現状である。

[0008]

紙を基材とする光沢記録媒体の場合、インクジェット記録後に記録面にうねりを生じ、光沢度が低下してしまう問題もある。特開平11-1060号公報に記載のある、紙基材上に硫酸バリウムを含む層を有する構成では、うねりをある程度抑制可能であるが、硫酸バリウムの層はインクの吸収性が不十分であるため、十分なインク吸収性を得るためにはさらにこの上に厚いインク受容層を形成する必要があった。

[0009]

また、銀塩系写真に匹敵する印画物を得るためには更に優れた表面光沢性も必要とされている。また、特開2001-010222号公報に記載のある支持体上に硫酸バリウムと更に別の顔料を含む構成でも、表面光沢性等の点で不十分であった。

[0010]

本発明の目的は、表面光沢性に優れ、印画物の画像濃度が極めて高くかつインク吸収性の高い記録媒体を安いコストで提供することにある。また同時に画像記録部表面に「よれ」や「うねり」の発生のない記録媒体を提供することにある。

[0011]

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成し得る本発明の記録媒体は、基材上に、前記基材側から順に 少なくとも光反射層と染料定着層とを積層した記録媒体において、 前記光反射層が化学組成の異なる2種以上の顔料を含有し、かつ、これらの2種以上の異なる顔料に、吸液性が最大である顔料(A)と、吸液性が最小である顔料(B)の組合せが少なくとも含まれ、該顔料(A)の平均粒子径が該顔料(B)の平均粒子径よりも小さいことを特徴とするインクジェット用記録媒体である。

[0012]

また、本発明にかかる画像形成方法は、上記構成の記録媒体に、液体を付与して画像を形成することを特徴とするものである。

[0013]

また、本発明にかかる記録媒体の製造方法は、基材上に、前記基材側から順に少なくとも光反射層と染料定着層とを積層した記録媒体の製造方法において、

互いに化学組成の異なる2種以上の顔料を含有する塗工液を基材上に塗布して 光反射層とする工程と、アルミナ水和物粒子を含有する塗工液を塗布して該光反 射層上に染料定着層を形成する工程と、前記染料定着層を、再度、膨潤させ、そ の表面を加熱された鏡面ドラムに圧接し乾燥処理してなる工程と、を有し、

前記2種以上の異なる顔料に、吸液性が最大である顔料(A)と、吸液性が最小である顔料(B)の組合せが少なくとも含まれ、該顔料(A)の平均粒子径が、該顔料(B)の平均粒子径よりも小さい

ことを特徴とする記録媒体の製造方法である。

[0014]

顔料(A)と(B)の平均粒子径については、顔料(A)の平均粒子径が1μm以下であり、顔料(B)の平均粒子径が0.5~10μmの範囲内であることが好ましい。更に、顔料(A)の平均粒子径が0.5μmを超えない範囲にあり、顔料(B)の平均粒子径が0.5~5μmの範囲内であることが好ましい。

[0015]

本発明のかかる記録媒体の光反射層は、繊維状基材上に直接形成された層である者であることが好ましい。

[0016]

顔料(A)としてはアルミニウム系の顔料が利用できる。

[0017]

また、顔料(B)としては硫酸バリウムが利用でき、また、顔料(B)の有する屈折率は1.6以上であることが好ましい。

[0018]

染料定着層は、アルミナ水和物粒子を70質量%以上の割合で含む層であることが好ましい。また、染料定着層が記録面を形成し、記録面の20°光沢度が20%以上であることが好ましい。

[0019]

顔料(A)と顔料(B)の組合せとしては、顔料(A)がアルミニウム系顔料であり、前記顔料(B)が硫酸バリウムである組合せや、顔料(A)がアルミニウム系顔料であり、顔料(B)がシリカ系顔料である組合せを好適なものとして挙げることができきる。

[0020]

本発明によれば、印画物の画像濃度が極めて高くかつ速いインク吸収性を有し 印字後に紙表面に光沢度の劣化等を生じない記録媒体を安いコストで提供するこ とが可能となり、また同時に印字後の色の安定するまでの時間を極力短くするこ とが可能となる。

[0021]

更に、記録媒体の画像形成において極めて高い画像濃度が得られるので、銀塩系写真としての質感及び画質を有する画像を得る事ができる。また、デジタルカメラ等の入力システムを選択し、出力として、とりわけインクジェット記録方式を利用する事で、高精細で高品質であり、しかも銀塩系写真の質感および画質を有し、あるいはそれを超えた画像を有するプリントを銀塩系写真よりも簡便かつ高速なプロセスで提供する事が可能となる。

[0022]

また、画像記録部表面に「よれ」や「うねり」の発生のない記録媒体を提供することができる。

[0023]

本発明における上記の効果は次のような作用によるものと考えられる。本発明

において、染料定着層表面に付着した記録液は記録媒体内部へ浸透する過程において、染料は表面に近い染料定着層に吸着され、溶媒は分離してより下の層に浸透する。光反射層は、繊維状基材と染料定着層との中間に形成されており、浸透してきた溶媒を受容する機能を有するとともに、透明性の高い染料定着層に入射した光を染料定着層と光反射層との界面で反射及び拡散する機能を有している。これらの界面の反射率を高めることにより、記録媒体としての高い白色度と高い画像濃度が達成される。

[0024]

本発明者は、印字部の光沢度の劣化を発生させることなく、安いコストで高いインク吸収性能を付与するための構成を検討する中で、上記の光反射層に吸湿などによる変化の少ない粒子径の大きい顔料と高いインク吸収性能を有する粒子径の小さい顔料を含有させることで、上記の光反射層としての高い光拡散性、反射性を維持したまま高い吸液性能を有するので、被記録媒体として、特に、フォトプリントシステムに十分に対応可能な高いインク吸収性能が実現され、同時に、光反射層上に形成する染料定着層の厚みを小さくすることも可能となることを見出した。更に、記録媒体内での染料と溶媒の分離も速やかに起こるために、高い画像濃度を確保したまま、印字された色が安定するまでの時間を短縮することが達成された。

[0025]

また、光反射層がより緻密になり、その表面の平滑性がより向上するため、形成される染料定着層の均一性を向上することができ、より高い表面光沢度が得られる。光反射層のインク(溶媒)吸液性能、保持性能が向上するため、溶媒が繊維状基体にまで浸透しなくなり、繊維状基体の膨潤が原因となる記録画像表面のうねりも改善される。同様の理由によって、リウェット方式のキヤスト法とあわせて用いた場合に、再湿潤時の繊維状基体の膨潤も抑制され、処理がより効率的に行なわれ、従来にない高い光沢性が達成される。

[0026]

このように本発明によって、より高い吸液性を確保しつつ、記録後の紙の「よれ」や「うねり」による光沢度の低下を発生することがなく、高い画像濃度、光

・沢性を発現させる効果が得られる。

[0027]

【発明の実施の形態】

本発明の記録媒体に使用する基材としては、適度なサイジングを施した紙、無サイズ紙などの主に木材パルプと填料からなる繊維状基体を挙げる事ができる。繊維状基体として銀塩系写真のような質感を持たせるためには好ましくは、坪量が120g/m²以上、さらには150~180g/m²、ステキヒトサイズ度100秒以上、より好ましくは200秒以上のものがよい。このような繊維状基体を用いる事で、例えばA4版、A3版程度の大きさにおいても高級感のある記録媒体を提供する事ができる。

[0028]

本発明において、上記の繊維状基体上に形成される光反射層は、少なくとも化学組成の異なる2種類以上の顔料によって構成される。本発明の第1の特徴は、 光反射層が、粒子自体の吸液性能の優れた顔料(A)と吸液性能の劣る顔料(B) かなくとも含み、顔料(A)の平均粒子径を顔料(B)の平均粒子径より小さいものとすることにある。

[0029]

なお、ここで言う吸液性とは、粒子自体が水、インク等の液体を吸収する能力であり、吸油量として表すことができる。粉体の吸油量の測定方法としては、JIS-K-5101に記載されている方法を用いることができる。本発明において、顔料(A)としては、好ましくは吸油量が100m1/100g以上、より好ましくは200m1/100g以上のものが使用できる。一方、顔料(B)としては、好ましくは吸油量が100m1/100g以下、より好ましくは、50m1/100g以下のものが使用できる。

[0030]

2種類の顔料のうち、顔料(B)としては、平均粒子径が $0.5\sim10\mu$ m の範囲内、好ましくは $0.5\sim5\mu$ mの範囲内、更に好ましくは $0.5\sim3\mu$ mの範囲内のものが使用できる。このような範囲内に平均粒径を設定することで、顔料(A)との併用効果をより高め、より良好な表面平滑性及び印字後の表面光沢

性が得られ、また反射層表面における光の拡散の割合を更に良好なものとして反射効果をさらに向上させて画像濃度のより一層の向上を図ることができる。

[0031]

一方、顔料 (A) としては、平均粒子径が 1μ m以下、より好ましくは 0.5μ m、更に好ましくは 0.3μ mを超えない範囲内のものが使用できる。

[0032]

顔料(B)と顔料(A)との使用割合は、9:1~3:7(質量比)の範囲内が好ましく、光反射層内の顔料(B)の割合が10~70質量%であることが好ましい。上記の範囲内であれば、2種の顔料を併用する効果を更に向上させることができる。

[0033]

顔料(B)としては、例えば、通常の白色顔料が使用できる。白色顔料としては、シリカ、カオリン、クレー、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム等を挙げることができる。ただし、光を拡散、反射する性能を有する層を形成できるものであれば特に制限はない。顔料の有する屈折率が1.6以上のものが反射率を高くする上では好ましい。この中で好ましいものとしては、硫酸バリウムをあげることができる。硫酸バリウムを顔料(B)として用いた場合、白色度が高く屈折率が高い為に光反射層が非常に高い反射率を有するためより高い画像濃度を得ることができる。なお、顔料(粉体)の屈折率を測定する方法は、従来公知の方法が使用できる。一般的には、屈折率の異なる何種類かの液体を用意して、その液体に粒子を浸漬する方法が使用される。顔料(B)として、シリカを用いた場合には硫酸バリウムよりインク吸収性に優れているため、染料定着層厚をより小さくすることができる。

[0034]

顔料(A)として使用可能なものも、上記の白色顔料等をあげることができる。ただし、良好な吸液性を有しているものであれば特に制限はない。この中で、特に好ましいものとしては、アルミニウム系の顔料である。具体的には、この後の染料定着層の構成材料として例示のアルミナ水和物やγ型結晶のアルミナ粒子を挙げることができる。これらの粒子は、硫酸バリウムやシリカと併用した場合

において、インク吸収性の向上や記録部のうねりの抑制という点で特に好ましい

[0035]

光反射層には顔料(A)、(B)の他に、その効果をさまたげない程度に更に別の顔料を含んでもよいが、その吸液性は顔料(A)より小さく、顔料(B)より大きいものである必要がある。

[0036]

これら顔料を結着させる為のバインダーとしては、結着能力のある高分子であれば本発明の効果を損なわない範囲内で特に制限無く利用できる。このようなバインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、スチレンーブタジエン系ラテックス、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリエステル、ポリウレタン等の合成高分子等をあげる事ができる。光反射層中のすべての顔料とバインダーとの配合比は、質量比で好ましくは10:0.7~10:10の範囲から選択する事ができ、その上限は10:5が、下限は10:1がより好ましい。

[003.7]

これらのバインダーの中では、硫酸バリウムを用いる場合には、ゼラチンが特に好適である。ゼラチンの種類としては、酸処理、アルカリ処理などの何れの処理が施されたものでもよい。ゼラチンを用いる場合、これらの配合比としては、硫酸バリウム100質量部に対してゼラチンを6質量部~12質量部とするのが好ましい。この場合、必要に応じて、硫酸クロム、クロム明礬、ホルマリン、トリアジン等のゼラチンの架橋剤を併用する事ができる。架橋剤の配合比は、ゼラチン100質量部に対して、0.2~4質量部が好ましい。なお、架橋剤としては、取り扱い性の簡便さからは、クロム明礬が好ましい。

[0038]

光反射層は、顔料を水などの適当な溶媒中に必要に応じてバインダーとともに 添加して分散させて得た塗工液を、前記の繊維状基体の層を形成するべき面に塗 工し、乾燥させる事により形成する事ができる。

[0039]

光反射層の塗工量としては、インクの溶媒成分の吸液性を十分に持たせる為、また必要な平滑性を持たせる為にも 1 5 ~ 3 0 g / m²の範囲が好ましい。塗工、乾燥方法は、特に限定するものではないが、仕上げ工程としてスーパーカレンダー等の表面平滑化処理を行う事が好ましい。

[0040]

なお、この塗工液には、更に、分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を本発明の効果を損なわない範囲内で添加する事もできる。

[0041]

記録媒体の白色度や平滑性等は、この光反射層によって規定される割合が多くなるので、この層表面の白色度およびベック平滑度は、最終的に得られる記録媒体の染料定着層を有する側における白色度が87%以上、ベック平滑度が400秒以上となるように設定されるのが好ましい。

[0042]

- 一方、染料定着層の形成に用いられる材料としては、例えば、
- 1) インク吸収速度が速く、必要以上の滲みがない事、
- 2) 印字濃度及び発色性が高いこと、
- 3) 耐候性に優れていること

などの所望とする特性を満たし、更に表面光沢性を有する塗工層を形成できるものであれば、いかなる材料も利用することができる。

[0043]

このような中で好ましくは、アルミニウム系顔料を挙げることができる。その 一つとして下記一般式により表されるアルミナ水和物を好適なものとして挙げる 事ができる。

[0044]

【化1】

Al $_2$ O $_{3-n}$ (OH) $_{2n} \cdot m$ H $_2$ O

式中、nは1、2または3の整数のいずれかを表し、mは $0\sim1$ 0、好ましくは $0\sim5$ の値を表す。但し、mとnは同時に0にはならない。mH $_{2}$ Oは、多く

の場合mH₂O結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相をも表すものである為、mは整数または整数でない値を取ることもできる。またこの種の材料を加熱するとmはOの値に達することがありうる。アルミナ水和物は一般的には、米国特許第4242271号、米国特許第4202870号に記載されているようなアルミニウムアルコキシドの加水分解やアルミン酸ナトリウムの加水分解など、また、特公昭57-44605号公報等に記載されているアルミン酸ナトリウム等の水溶液に硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の水溶液を加えて中和を行う方法などの公知の方法で製造することができる。

[0045]

なお、Rocekら (Collect czech Chem Commun,56巻、1253~1262、1991年)は、アルミナ水和物の多孔質構造は、析出温度、溶液pH、熟成時間、表面活性剤に影響されることを報告している。また、アルミナ水和物の中で擬ベーマイトには、文献(Rocek J., etl., Applied catalysis,74巻、29~36、1991年)に記載されているように繊毛状とそうでない形状があることが一般に知られている。

-[0046]

更に、このアルミナ水和物としては、上述のように必要とされる透明性、光沢、染料などの記録液中の着色剤の定着性等の特性が得られる上に、インク受容層形成時にクラック等の欠陥の発生が無く、塗工性の良いものが好ましい。このような観点から、上述の公知の方法で製造されたものや、Disperal HP 13(商品名: CONDEA 社製)等の市販品から選択したアルミナ水和物をアルミナ系顔料としてインク受容層の構成材料として利用する事ができる。

[0047]

また、もう1つの好ましいアルミニウム系顔料としてアルミニウム酸化物をあげることができる。このアルミニウム酸化物としては、通常、バイヤー法とよばれ、天然鉱物であるボーキサイトを熱苛性ソーダ処理して得られる水酸化アルミニウムを焼成して製造されたものを用いることができる。この他にも、金属アルミニウムペレットを水中で火花放電させた後に、得られた水酸化アルミニウムを焼成する方法、無機のアルミニウム塩(ミョウバン等)を分解する方法等により製造されるものを使用できる。

[0048]

アルミニウム酸化物の結晶構造としては、熱処理する温度に応じて、キブサイト型、ベーマイト型の水酸化アルミニウムから γ 、 σ 、 η 、 θ 、 α 型のアルミニウム酸化物に転移していくことが知られている。もちろん、本発明に於いては、これらのいずれの製法および結晶構造のものも使用可能である。中でも、インク吸収性、形成される層の透明性の面では、 γ 型結晶タイプのアルミニウム酸化物が好ましい。

[0049]

本発明の染料定着層に使用するアルミニウム酸化物もしくはアルミナ水和物などのアルミニウム系顔料は、そのBET比表面積は $100\sim160\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ の範囲であるものが好ましい。即ち、アルミニウム系顔料の比表面積が $160\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ gを超えると、顔料の粒度にもよるがインクの吸液性が低下する場合がある。また、 $100\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ より小さくなると光の散乱による色濃度の低下が生じる場合がある。本発明の染料定着層に用いるアルミニウム系顔料の平均粒子径は、 $100\,\mathrm{m}$ 以上、 $1\mu\,\mathrm{m}$ 以下が好ましい。平均粒子径が $100\,\mathrm{m}$ m未満になるとインク吸収性が低下する場合があり、 $1\mu\,\mathrm{m}$ を超えると光沢度がやや下がる傾向にある。より好ましくは、 $150\,\mathrm{m}$ m以上で、 $500\,\mathrm{m}$ mを超えない範囲内である。

[0050]

本発明の記録媒体における染料定着層の形成においては、必要に応じてバインダーを用いる事ができる。アルミニウム系顔料と組み合わせて用いることのできるバインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコールまたはその変性体、澱粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体等の水溶性高分子や、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸または、その共重合体、アクリル酸エステル共重合体などの合成樹脂をあげる事ができる。これらのバインダーは単独あるいは複数種混

合して用いることができる。

[0051]

アルミナ系顔料とバインダーの混合比は、質量比で、好ましくは5:1~15 :1の範囲から任意に選択できる。バインダーの量を上記範囲とすることで、インク受容層の機械的強度をより高める事ができ、染料定着層形成時におけるひび割れや粉落ちの発生を防止し、より好適な細孔容積の維持が可能となる。

[0052]

一方、染料定着層を形成するための塗工液には、必要に応じて分散剤、増粘剤、p H調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを本発明の効果を損なわない範囲内で添加することも可能である。

[0053]

また、染料定着層においては、前記の白色顔料等を混合して用いることも可能であるが、少なくとも染料定着層は、70質量%以上の上記のアルミニウム系顔料で構成されることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。上記の範囲を外れる場

合には、銀塩系写真に匹敵する画像の形成という面で、不十分である場合がある

[0054]

本発明の記録媒体において、染料定着層を形成する方法としては、上記のアルミニウム系顔料を含む分散液を塗工装置を用いて基材上に塗布、乾燥する方法を用いることができる。塗工方法としては特に制限するものではなく、一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、ダイコーター、スプレー装置等による塗工技術を用いることができる。

[0055]

染料定着層形成時の塗工液の塗工量としては、光反射層の塗工量とも関係してくるが、染料などの記録液中の着色剤成分の定着性や染料定着層の平滑性をより良好なものとする為に、乾燥固形分換算で30g/m²以下が好ましく、15~

30g/m²がより好ましい。更に好ましくは、15~25g/m²の範囲内である。必要に応じて染料定着層を形成した後に、焼成処理を施す事も可能である。 上記の乾燥塗工量の範囲内で染料定着層を設けることで色の安定するまでの時間の短縮に対する効果をより十分に発揮させることができ、また、前記の光反射層との組み合わせによって、十分なインクの吸液性、及び、十分な発色性が得られる。

[0056]

更に、染料定着層形成後に表面の高平滑処理を行う事が好ましい。処理方法としては、湿潤状態で加熱した鏡面ドラムに圧接し乾燥させるキヤスト法が好適に用いられる。キャスト処理の方法としては、直接法、ゲル化法およびリウエット法がある。このうち直接法は、塗工層形成時に基材上に塗布した塗工層が未だ湿潤状態にあるうちにその層の表面を加熱された鏡面ドラムに圧接して乾燥処理するものである。またゲル化法は、塗工層形成時に基材上にある塗工層がまだ湿潤状態にあるうちにこの層をゲル化剤浴に接触させ、ゲル状態にした後、この層の表面を加熱した鏡面ドラムに圧接して乾燥処理するものである。さらに、リウエット法は、塗工層を形成後に再度熱湯等により処理して湿潤状態に戻しこの塗工層の表面を加熱した鏡面ドラムに圧接して乾燥処理するものである。本発明に用いる方式は、その中でも、染料定着層形成用塗料を基材上に塗布、常法により乾燥させ、定着層となる層を一度形成させた後に、再度、熱湯等により処理して、層を湿潤状態に戻し膨潤させ、膨潤状態にある層の表面を加熱した鏡面ドラムに圧接して乾燥処理するものである。

[0057]

こうして得られる本発明にかかる記録媒体の記録面における光沢度は、20度測定において、20%以上を有するように調整される。本発明で言う光沢度とは、JIS-Z-8741において規定される方法に準じて測定される値である。従来の記録媒体の光沢性は75度や60度測定において評価されてきた。しかしながら、これらの光沢度において十分な値を有していたとしても、銀塩系写真として使用できるような質感や光沢性という点においては、更に改善すべき点を有するものであった。これは、実際に人間が画像を見ているときの角度で十分な光

沢度が得られていなかったためである。本発明者らの知見によれば、銀塩系写真 に匹敵する光沢性や質感の評価においては、20度測定における光沢度が重要で ある。

[0058]

本発明における効果に対する顔料(A)と顔料(B)の作用は以下のようなメカニズムによるものと考えられる。

- (1)本発明において、光反射層が吸湿やインクとの接触による形状変化がほとんどなく光反射率の高い顔料(B)を主体として構成されるため、透明な染料定着層との界面での優れた光反射性を維持したまま、インク受容後でも記録面表面の平滑性の低下を抑制できる。
- (2) しかしながら、顔料(B) のみでは、溶媒の吸液性(保持性能)が乏しいために、溶媒が繊維状基材にまでしみ込むために、基材が膨潤し、結果として記録面に悪影響を与え、うねりを発生することがある。
- (3) 顔料(A) を使用することによって、光反射層自体の吸液性能が向上し、 記録媒体としても、優れたインク吸収性能を達成できる。このため、染料定着層 の厚みを低減することも可能であり、生産効率の向上やコストを抑制できる効果 が有る。
- (4) 顔料(A) は、顔料(B) よりも粒子径が小さいため、顔料(A) は、顔料(B) 粒子の隙間に存在し、膨潤し溶媒を保持し、反射層自体の形状も保持できる。特開2001-10222号公報のように顔料(A) が、顔料(B) よりも大きい場合、溶媒を吸収した顔料(A) 自体が膨潤するために、上記(1) の効果を失ってしまう。
- (5) また、反射層が高い吸収特性を持つため、繊維状基体への溶媒の浸透が抑制されるために、基材が膨潤せず、印字部の記録面のうねりの発生が改善できる
- (6) また、顔料(B) 粒子の隙間をより粒子径の小さい顔料(A) 粒子が埋めるために、反射層表面の平滑性がより向上し、反射層上に形成する染料定着層自体にもより高い平滑性を付与できる。

[0059]

本発明の記録媒体は、製造工程中にリウエット方式によるキヤスト処理を採用することによって、上記の効果をより一層発揮することが可能となる。その際、本発明における反射層によって染料定着層の形成工程における(特に、水による再膨潤工程における)繊維状基材の膨潤も抑制されるために、染料定着層の表面の平滑化効果をより効率よく達成可能である。

[0060]

g (4)

また、本発明では、染料定着層を特定のアルミナ水和物粒子で構成すること、 及び、特定のキヤスト法と組み合わせることによって、優れたインク性能と20 。光沢度が20%以上という高い表面光沢性の達成が容易と成る。この点につい ては、以下に詳しく説明する。

[0061]

本発明の染料定着層に用いられるアルミナ水和物粒子の形状としては、平均アスペクト比が1~4の板状が好ましい。アスペクト比の大きい繊維状の粒子の場合、塗工時に基材表面に対して平行に配向する傾向にある。これに対して板状の粒子の場合、塗工によりある方向に配向する傾向は小さく、このため比較的、細孔容積の大きいインク受容層が形成される。なお、ここで言う、平均アスペクト比とは、粒子の長軸径を短軸径で除する事により算出した値である。また、コロイダルシリカなど、球状の粒子形状を有する粒子の場合、受容層を構成する粒子は、最密充填に近い配置を取るため細孔容積は小さくなる。

[0062]

本発明には、染料定着層をアルミナ水和物を主体とする層(アルミナ水和物層)により形成した場合、層を形成した後、水により再膨潤させ、その状態でアルミナ水和物層表面を加熱された鏡面ドラムに圧着し、乾燥処理するリウエットキャスト法が特に好適に利用できる。このリウエットキャスト法を用いる場合に、所望の光沢度を得るためには、配向する傾向の小さい板状形状のアルミナ水和物粒子を用いることが望ましい。板状形状のアルミナ水和物粒子による部分的に配向した結晶がランダムに集合している構造では、再膨潤に際して、付与する水の量が少量であってもランダムな構造の隙間に水がすばやく入り、受容層が膨潤しやすく、結晶の再配列が起こりやすい。このために、加熱鏡面ドラムによる圧接

乾燥によって層の表面が有効に平滑処理を受けることになる。同時に、アルミナ水和物層表面の再膨潤が、少量の水の付与によって済むために、圧接乾燥時に、 裏面から抜ける蒸気量も少なく済むために、特に本発明のような緻密な光反射層 を設けた繊維状基材の使用が可能となる。以上のような、併せた効果によって、 記録面における散乱光のより少ない光沢性の良好な記録媒体の形成が可能である 。また鏡面の圧接時、粒子の配向がランダムであるのでアルミナ水和物層の細孔 が潰れることもなく、インク吸収性にも優れた記録媒体が形成される。

[0063]

一方、アスペクト比の大きい繊維状の粒子の場合、平行に配向しているために、表面に水を付着させても膨潤しづらく、結晶の再配列が起こりにくい。このため、加熱鏡面ドラムに圧接乾燥させても、表面は有効に平滑化されにくい。一時に、多量の水を付与すれば、ある程度は膨潤するが、この場合には、多量の水の蒸気を裏面より蒸発させる必要があるために、緻密な基材を使用すると乾燥が不十分である。いずれの場合においても、アルミナ水和物層表面には、十分な光沢が得られづらい。また、粒子が平行に配向しているために、アルミナ水和物層に形成される細孔容積も小さく、圧接時に細孔の消失も起こりやすいために、十分なインクの吸液性も得られにくい。

[0064]

球状形状の粒子の場合には、前述のように最密充填構造であり、水を付与して もほとんど膨潤しないために、圧接乾燥を行っても、それ以上の光沢度は得られ ない。又、膨潤しないためインクの吸収性も不十分である。以上のように、本発 明は、特定のアルミナ水和物粒子とリウェットキヤスト法との組合せにおいて、 より一層優れた効果を奏するものである。

[0065]

本発明においては、特有の光反射層が上記の再膨潤時において、繊維状基材の 膨潤を抑制するため平滑化処理がより効果的に達成される。20°光沢度で20 %以上という高い光沢度は、このような相乗効果によって達成されるものである

[0066]

本発明の記録媒体に画像を形成する場合に使用するインクとしては、従来公知の水系インクが使用可能である。本発明においては、特に、インク中にアニオン性基を有する水溶性染料等のアニオン性化合物が含有されたものを使用することが好ましい。この際に用いる水溶性染料としては、例えば、スルホン基やカルボキシル基等のアニオン性基を有する水溶性の直接染料、酸性染料、反応性染料等が挙げられる。このような水溶性染料は、従来のインク中において、一般には、約0.1~20質量%を占める割合で使用されており、本発明においてもこの割合と同様でよい。また、本発明に用いる水系インクに使用する溶媒としては、水、または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が好ましく、特に好適なものは、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が好ましく、特に好適なものは、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。

[0067]

インクジェット記録によって画像形成を行う際に用い得るインクジェット記録 方式としては、圧電素子を用いた方式、発熱素子を用いた方式等、特に制限無く 利用できる。

[0068]

【実施例】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

[0069]

製造例

染料定着層に使用するアルミニウム系顔料として下記のものを調製した。

(アルミニウム系顔料①)

米国特許明細書4242271号、4202870号に記載された方法でアルミニウムオクタキシドを合成し、その後加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーにアルミナ水和物の固形分が5質量%になるまで、水を加えた。次にこれを80℃に昇温して10時間熟成反応を行なった後、スプレー乾燥を行い粒子を形成した。この粒子を純水に混合し、塩酸によりpH4に調整してしばらく攪拌した後、限外濾過法によって小さい成分を除去し、脱塩処理

した後に、酢酸を加えて解膠処理した。解膠処理後のコロイダルゾルを乾燥して 得た粒子をX線回折により測定したところ、擬ベーマイトであった。以上のよう にして、アルミニウム系顔料①を調整した。

[0070]

(アルミニウム系顔料②)

上記方法のスプレー乾燥後の粒子を用いて、これを500℃のオーブンで2時間焼成を行なった。粒子をX線回折により測定したところγ型結晶のアルミナであった。得られた粒子を酢酸を分散剤として20wt%の濃度で純水中に分散した。その後超音波分散機によって60分処理した後、遠心分離処理によって粗大粒子を取り除き、アルミニウム系顔料②を調整した。

[0071]

更に、光反射層に使用する顔料(A)として下記のものを用意した。

(顔料A-1)

平均粒子径が約 0.1 μ m の アルミナ水和物の分散液である、商品名: D i s p a 1 2 3 N 4 (コンデア社製) をそのまま用いた。

(顔料A-2)

酸化アルミニウム粒子として、商品名: AKP-G015(住友化学工業製)を出発材料として用い、上記のアルミニウム系顔料②と同様の分散処理を行ない、平均粒子径0.24μmのγ型結晶のアルミナを調整し、微粒状顔料A-2として用いた。

[0072]

実施例1

坪量が $150g/m^2$ 、ステキヒトサイズ度200秒の繊維状基体上に、下記のように2種の顔料よりなる塗工層を形成した。

[0073]

顔料(B)として、硫酸ナトリウムと塩化バリウムから反応させて形成した平均粒子径が約1.5μm、屈折率が1.65の硫酸バリウム50質量部と上記の顔料A-1を固形分として50質量部、ゼラチン水溶液を固形分として10質量部、ポリエチレングリコールを3質量部、クロム明礬0.2質量部を配合して、塗

工液とした。この塗工液を上記の基材体上に乾燥質量が $15g/m^2$ となるように塗工し光反射層を形成し、カレンダー処理を行なった。

[0074]

次に、ポリビニルアルコール PVA117 (商品名:クラレ社製)を純水に 溶解して9質量%の溶液を得た。アルミニウム系顔料①のコロイダルゾルを濃縮 して17質量%の分散液を得た。この分散液とポリビニルアルコール溶液を、アルミニウム系顔料①の固形分とポリビニルアルコールの固形分が質量比で10:1になるように混合攪拌して、染料定着層形成用の塗工液を得た。

[0075]

上記の塗工層上に、染料定着層形成用の塗工液をダイコートにより塗工し、乾燥厚15g/m²の染料定着層形成用の塗工層を形成した。

[0076]

この塗工層表面にリウエットキャストコーターを用いて、熱湯(80°)を用いたリウエットキャスト処理を行い本発明の記録媒体1を得た。

[0077]

実施例2

顔料(B)として、実施例1と同様の硫酸バリウム30質量部と上記の顔料A-2を固形分として70質量部を使用した以外は実施例1と同様に塗工液を調整した。この塗工液を実施例1と同様の繊維状基体上に同様の方法を用いて乾燥質量が20g/m²のとなるように光反射層を形成し、実施例1と同様のカレンダー処理を行なった。アルミニウム系顔料①に替わり、アルミニウム系顔料②を用い、塗工厚を乾燥質量で20g/m²とした以外は実施例1と同様に染料定着層形成用の塗工層を形成し、同様のキヤスト処理を行い本発明の記録媒体2を得た

[0078]

実施例3

顔料(B)として、硫酸バリウムに替わり、平均粒子径が2.8μmの市販の合成シリカ、商品名ニプシール(日本シリカ工業製)を用いた以外は、実施例1と同様にして、本発明の記録媒体3を得た。

[0079]

実施例4

2種の顔料の使用割合を硫酸バリウムを70質量部、顔料A-1を30質量部とした以外は、実施例1と同様にして、本発明の記録媒体4を得た。

[0800]

比較例1

顔料A-1を使用せずに、硫酸バリウムの使用量を100質量部とした以外は、実施例1と同様にして、比較用の記録媒体5を得た。

[0081]

比較例2

顔料A-2を使用せずに、硫酸バリウムの使用量を100質量部とした以外は、実施例2と同様にして、比較用の記録媒体6を得た。

[0082]

比較例3

実施例1で使用した繊維状の基体上に2種の顔料を含む層を形成せずに、染料 定着層形成用の塗工層のみを乾燥塗工量で15g/m²の量で設け、実施例1と同 様のキヤスト処理を行い比較用の記録媒体7を得た。

[0083]

比較例4

キヤスト処理を用いなかったことを除いては比較例2と同様にして、比較用の 記録媒体8を得た。

[0084]

評価

下記の方法に従い、記録媒体1~7を評価し、結果を表1に記載した。

[0085]

インクジェット方式を使用したフォト用プリンタ (商品名:BJ F850 キヤノン製)を用いて画像を形成し、インク吸収性、印字部のうねり、表面光沢度の3点について評価した。画像は、写真調の画像を数種類用意し、上記の装置の最高級画質モードを用いて印刷して、得た画像から総合的に評価した。評価個

所は、画像内のコンポジットブラック部分、葉緑色、空色の部分に注目して評価 を行なった。

[0086]

インク吸収性は、ビーディングの発生の有無を目視で判断し評価した。ビーディングは、最もインク量の多いコンポジットブラックでも発生のないものをA、コンポジットブラックでは認められるが葉緑色、空色では認めれないものをB、それ以外のものをCとした。

[0087]

印字部の「うねり」についても同様に目視にて有無を判断し評価した。最もインク量の多いコンポジットブラックでも発生のないものをA、コンポジットブラックでは認められるが葉緑色、空色では認めれないものをB、それ以外のものをCとした。

[0088]

光沢度については、印字前の記録面の20°光沢度を前記のJIS-Z-8741の方法にしたがって測定した。

[0089]

【表1】

表し

	記録媒体	インク吸収性	うねり	光沢度
実施例1	1	Α	A	28%
実施例2	2	A	A	25%
実施例3	3	A	Α	28%
実施例4	4	Α	Α	27%
比較例1	5	С	Α	25%
比較例2	6	C	· A	24%
比較例3	7	С	С	15%
比較例4	8	Α	В	8%

[0090]

【発明の効果】

以上のような本発明によれば、フルカラーインクジェット記録方式、特に、イ

ンク量の多いフォトインクジェット記録方式に用いた場合にも、高濃度記録部に おける表面のうねりの発生がなく、十分なインク吸収性を有するために、銀塩系 写真に匹敵する鮮明な画像の形成が可能である。

[0091]

又、本発明によれば、受容層厚みが薄くとも上記の目的が達成できるために、 記録シートを効率よく製造することも可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画像記録部表面に「よれ」や「うねり」の発生がなく、表面光沢性に優れ、印画物の画像濃度が極めて高くかつインク吸収性の高い記録媒体を安いコストで提供すること。

【解決手段】 基材上に、基材側から順に少なくとも光反射層と染料定着層とを 積層した構成を有する記録媒体を調製するに際して、吸液性が最大である顔料(A)と、吸液性が最小であり、平均粒子径が顔料(A)よりも大きな顔料(B) の組合せを少なくとも含む化学組成の異なる2種以上の顔料を主体として光反射 層を形成する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日 19

1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社